

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085314 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/79**,
C08L 75/04, C08J 3/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050120

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2005 (13.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 004.2 6. März 2004 (06.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPYROU, Emmanouil**
[GR/DE]; Max-Reger-Strasse 23, 46282 Dorsten (DE).
LOESCH, Holger [DE/DE]; Hegacker 29 a, 44627 Herne
(DE). **WENNING, Andreas** [DE/DE]; Alter Sportplatz
13 a, 48301 Nottuln (DE). **WEIHRAUCH, Thomas**
[DE/DE]; Stockhove Weg 3, 48249 Dülmen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual
Property Management, PATENTE + MARKEN, BAU
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

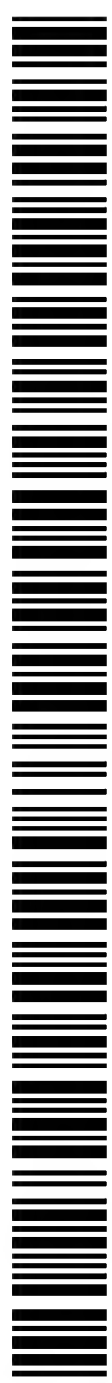
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID HIGHLY-REACTIVE POLYURETHANE COMPOSITIONS CONTAINING
URETDIONE GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FESTER, HOCHREAKTIVER URETDIONGRUPPEN HALTIGER
POLYURETHANZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing solid, highly-reactive polyurethane compositions containing uret-
dione groups, which cure at low stoving temperatures, to compositions of this type, and to the use of the latter for producing plastics,
in particular powder coatings, which cure to form high-gloss or matt, photostable and weather-resistant paint films.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Po-
lyurethanzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, derartige Zusammensetzungen sowie deren Ver-
wendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Pulverlackbeschichtungen, die zu hochglänzenden oder matten, licht- und
wetterstabilen Lackfilmen vernetzen.



WO 2005/085314 A1

Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen haltiger Polyurethanzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester, hochreaktiver Uretdiongruppen
5 haltiger Polyurethanzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten,
derartige Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen,
insbesondere Pulverlackbeschichtungen, die zu hochglänzenden oder matten, licht- und
wetterstabilen Lackfilmen vernetzen.

10 Bei Raumtemperatur feste, extern oder intern blockierte Polyisocyanate stellen wertvolle
Vernetzer für thermisch vernetzbare Polyurethan (PUR)-Pulverlackzusammensetzungen dar.

So beschreibt z. B. die DE-OS 27 35 497 PUR-Pulverlacke mit hervorragender Witterungs-
und Wärmestabilität. Die Vernetzer, deren Herstellung in der DE-OS 27 12 931 beschrieben
15 wird, bestehen aus ϵ -Caprolactam blockiertem Isocyanatgruppen enthaltendem
Isophorondiisocyanat. Es sind auch Urethan-, Biuret- oder Harnstoffgruppen haltige
Polyisocyanate bekannt, deren Isocyanatgruppen ebenfalls blockiert sind.

Der Nachteil dieser extern blockierten Systeme besteht in der Abspaltung des
20 Blockierungsmittels während der thermischen Vernetzungsreaktion. Da das Blockierungsmittel
somit in die Umwelt emittieren kann, müssen aus ökologischen und arbeitshygienischen
Gründen besondere Vorkehrungen zur Reinigung der Abluft und/oder Wiedergewinnung des
Blockierungsmittels getroffen werden. Zudem weisen die Vernetzer eine geringe Reaktivität
auf. Es sind Härtungstemperaturen oberhalb von 170 °C erforderlich.

25

Die DE-OS 30 30 539 und DE-OS 30 30 572 beschreiben Verfahren zur Herstellung von
Uretdiongruppen haltigen Polyadditionsverbindungen, deren terminale Isocyanatgruppen mit
Monoalkoholen oder Monoaminen irreversibel blockiert sind. Nachteilig sind insbesondere die
Ketten abbrechenden Bestandteile der Vernetzer, die zu geringen Netzwerkichten der PUR-
30 Pulverlackbeschichtungen und damit zu mäßigen Lösemittelbeständigkeiten führen.

Hydroxylgruppen terminierte, Uretdiongruppen haltige Polyadditionsverbindungen sind Gegenstand der EP 0 669 353. Sie weisen aufgrund ihrer Funktionalität von zwei eine verbesserte Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Den Pulverlackzusammensetzungen auf Basis dieser Uretdiongruppen haltigen Polyisocyanate ist gemeinsam, dass sie bei der Härungsreaktion keine flüchtigen Verbindungen emittieren. Allerdings liegen die Einbrenntemperaturen mit mindestens 180 °C auf hohem Niveau.

Der Einsatz von Amidinen als Katalysatoren in PUR-Pulverlackzusammensetzungen wird in der EP 0 803 524 beschrieben. Diese Katalysatoren führen zwar zu einer Erniedrigung der Aushärtungstemperatur, zeigen aber eine beträchtliche Vergilbung, die im Beschichtungsbereich allgemein unerwünscht ist. Ursache dieser Vergilbung sind vermutlich die reaktiven Stickstoffatome in den Amidinen. Diese können sich mit Luftsauerstoff zu N-Oxiden umsetzen, die für die Verfärbung verantwortlich sind.

In der EP 0 803 524 werden auch andere Katalysatoren erwähnt, die bislang für diesen Zweck verwendet wurden, ohne aber eine besondere Wirkung auf die Aushärtetemperatur zu zeigen. Dazu gehören die aus der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).

20

In der WO 00/34355 werden Katalysatoren auf der Basis von Metallacetylacetonaten, z. B. Zinkacetylacetonat, beansprucht. Solche Katalysatoren sind tatsächlich in der Lage, die Aushärtungstemperatur von Uretdiongruppen haltigen Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen zu erniedrigen (M. Gedan-Smolka, F. Lehmann, D. Lehmann „New catalysts for the low temperature curing of uretdione powder coatings“ *International Waterborne, High solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans*, 21 - 23. 2. 2001).

Pulverlackzusammensetzungen werden nach der Herstellung im Regelfall gemahlen und gesiebt. Die resultierenden Teilchen des Pulvers (üblicherweise 5 - 200 µm) dürfen auch bei Lagerung nicht zusammenbacken, da sonst die Sprühauftragung gestört wäre. Um diese physikalische Lagerstabilität zu gewährleisten ist daher ein Glasübergangspunkt der

30

Pulverlackzusammensetzungen von minimal 40 – 50 °C erforderlich. Pulverlackzusammensetzungen mit einem solchen Glasübergangspunkt schmelzen in der Regel aber erst bei Temperaturen zwischen 90 und 130 °C auf.

- 5 Daher sind alle Katalysatoren, die zu hochreaktiven Pulverlackzusammensetzungen führen, nur schwierig in die Pulverlackzusammensetzungen einzubringen. Dies liegt daran, dass die Verarbeitungstemperatur (Extrusionstemperatur) und die Aufschmelztemperatur der Pulverlackzusammensetzungen sehr nahe an der Reaktionstemperatur (130 - 150 °C) liegen. Während der Extrusion kann es zu unerwünschten Vorvernetzungen kommen oder aber die
- 10 Pulverlackzusammensetzung härtet auf dem Substrat aus, bevor sie eine einheitliche Oberfläche bilden konnte. In beiden Fällen kommt es zu unerwünschten Oberflächenstörungen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Herstellung von festen hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen zu finden, die sich
- 15 bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten lassen, sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen sowie von hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Pulverlackbeschichtungen eignen aber keine ausgeprägten Oberflächenstörungen zeigen.

- Überraschend wurde gefunden, dass die Einbringung von hochwirksamen Katalysatoren in
- 20 Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen zu einem späteren Zeitpunkt als zu Beginn des Mischvorgangs bei Temperaturen von 70 bis 170 °C zu hochreaktiven Zusammensetzungen, insbesondere Pulverlackzusammensetzungen führt, die nach der Aushärtung auf dem Substrat keine oder nur geringfügige Oberflächenstörungen zeigen.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer festen, hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzung, durch Mischen von
- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und
- 30 Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, und

B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,

C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

5 C1) der Formel $M (OR^1)_n (OR^2)_m (OR^3)_o (OR^4)_p (OR^5)_q (OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen
10 Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,

15 und/oder

C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und
20 die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

25 und/oder

C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter
30 Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-,

Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel $M^{n+} (acac^-)_n$, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit $n = 1-6$, und $acac$ als Bis-(2,4-pentandionato),

C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,

- E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,
- 5 in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Kneter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) den bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich im Mischaggregat zugegeben und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.
- 10 Erfindungswesentlich ist die Einbringung eines hochwirksamen Katalysators C) in eine Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzung in ein Mischaggregat, wobei die Zugabe
- a) in einem bestimmten Bereich, bevorzugt nach 10, 20, 30 bis 90 %, 40 – 80 %, 55 – 75 %, der Gesamtlänge des Mischaggregats, vorzugsweise nahe der Austrittsdüse, besonders
15 bevorzugt etwa im letzten Drittel des Mischaggregats,
- b) in einem bestimmten Temperaturbereich von 70 bis 170 °C der aufgeschmolzenen Polyurethanzusammensetzung, vorzugsweise bei Temperaturen von 70 bis 130 °C, erfolgt.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch feste, hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, erhalten durch Mischen von
- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter, mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und
25 Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, und
- B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH/Gramm,
- C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators
- 30 C1) der Formel $M (OR^1)_n (OR^2)_m (OR^3)_o (OR^4)_p (OR^5)_q (OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist,

m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 – 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können,

und/oder

C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

und/oder

C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-,

Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

5 C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel $M^{n+} (acac^-)_n$, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit $n = 1-6$, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),

C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und
10 die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6
15 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,,

20

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1
25 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,

E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,

F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,

30 in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Knetter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) den bereits teilweise oder vollständig im

Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B), D), E) und/oder F), nachträglich im Mischaggregat zugegeben und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung, sowie die Verwendung in Pulverlacken.

5

Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind wohlbekannt und werden beispielsweise in US 4,476,054, US 4,912,210, US 4,929,724 sowie EP 0 417 603 beschrieben. Ein umfassender Überblick über industriell relevante Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten zu Uretdionen liefert das J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung von Isocyanaten zu Uretdionen in Gegenwart löslicher Dimerisierungskatalysatoren wie z. B. Dialkylaminopyridinen, Trialkylphosphinen, Phosphorigsäure-triamiden oder Imididazolen. Die Reaktion - optional in Lösemitteln, bevorzugt aber in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt - wird bei Erreichen eines gewünschten Umsatzes durch Zusatz von Katalysatorgiften abgestoppt. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird im Anschluss durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Ist der Katalysator flüchtig genug, kann das Reaktionsgemisch im Zuge der Monomerabtrennung vom Katalysator befreit werden. Auf den Zusatz von Katalysatorgiften kann in diesem Fall verzichtet werden. Grundsätzlich ist zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten eine breite Palette von Isocyanaten geeignet. Erfindungsgemäß werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen- diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylenendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden IPDI und HDI.

25 Die Umsetzung dieser Uretdiongruppen tragenden Polyisocyanate zu Uretdiongruppen aufweisenden Härtern A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen mit Hydroxylgruppen haltigen Monomeren oder Polymeren, wie z. B. Polyestern, Polythioethern, Polyethern, Polycaprolactamen, Polyepoxiden, Polyesteramiden, Polyurethanen oder niedermolekularen Di-, Tri- und/oder Tetraalkoholen als Kettenverlängerer und gegebenenfalls
30 Monoaminen und/oder Monoalkoholen als Kettenabbrecher und wurde schon häufig beschrieben (EP 0 669 353, EP 0 669 354, DE 30 30 572, EP 0 639 598 oder EP 0 803 524).

Bevorzugte Urettdiongruppen aufweisende Härter A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Urettdiongruppen von 6 bis 30 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84). Bevorzugt werden Polyester und monomere Dialkohole. Außer den Urettdiongruppen können die Härter auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-,
5 Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Bei den Hydroxylgruppen haltigen Polymeren B) werden bevorzugt Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 – 200 (in mg KOH/Gramm) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30 -
10 150, einem mittleren Molekulargewicht von 500 - 6000 g/mol und einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 130 °C verwendet. Solche Bindemittel sind beispielsweise in EP 669 354 und EP 254 152 beschrieben worden. Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Polymere eingesetzt werden. Die Menge an Komponente B kann, bezogen auf die Gesamtformulierung, zwischen 0 und 80 Gew.-% betragen.

15

Beispiele der Katalysatoren C1) sind Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Berilliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calcium-
20 methanolat, Bariummethanolat, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiumpropylalkoholat, Natriumpropylalkoholat, Kaliumpropylalkoholat, Magnesiumpropylalkoholat, Calciumpropyl-
alkoholat, Bariumpropylalkoholat, Lithiumisopropylalkoholat, Natriumisopropylalkoholat, Kaliumisopropylalkoholat, Magnesiumisopropylalkoholat, Calciumisopropylalkoholat,
25 Bariumisopropylalkoholat, Lithium-1-butylalkoholat, Natrium-1-butylalkoholat, Kalium-1-butylalkoholat, Magnesium-1-butylalkoholat, Calcium-1-butylalkoholat, Barium-1-butylalkoholat, Lithium-2-butylalkoholat, Natrium-2-butylalkoholat, Kalium-2-butylalkoholat, Magnesium-2-butylalkoholat, Calcium-2-butylalkoholat, Barium-2-butylalkoholat, Lithiumisobutylalkoholat, Natriumisobutylalkoholat, Kaliumisobutylalkoholat,
30 Magnesiumisobutylalkoholat, Calciumisobutylalkoholat, Bariumisobutylalkoholat, Lithium-tert.-butylalkoholat, Natrium-tert.-butylalkoholat, Kalium-tert.-butylalkoholat, Magnesium-

tert.-butylalkoholat, Calcium-tert.-butylalkoholat, Barium-tert.-butylalkoholat, Lithiumphenolat, Natriumphenolat, Kaliumphenolat, Magnesiumphenolat, Calciumphenolat und Bariumphenolat.

5 Beispiele für Katalysatoren C2) sind Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethyl-ammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetradecyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoniumfluorid.

15 Beispiele für Katalysatoren C3) sind Tetramethylammoniumformiat, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumpropionat, Tetramethylammoniumbutyrat, Tetramethylammoniumbenzoat, Tetraethylammoniumformiat, Tetraethylammoniumacetat, Tetraethylammoniumpropionat, Tetraethylammoniumbutyrat, Tetraethylammoniumbenzoat, Tetrapropylammoniumformiat, Tetrapropylammoniumacetat, Tetrapropylammoniumpropionat, Tetrapropylammoniumbutyrat, Tetrapropylammoniumbenzoat, Tetrabutylammoniumformiat, Tetrabutylammoniumacetat, Tetrabutylammoniumpropionat, Tetrabutylammoniumbutyrat, und Tetrabutylammoniumbenzoat.

Beispiele für Katalysatoren C4) sind Zinkacetylacetonat und Lithiumacetylacetonat.

25

Beispiele für Katalysatoren C5) sind Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriazol, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphoniumdecanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid.

30

Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren verwendet werden. Sie sind in einer Menge von 0,001 – 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 – 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und gegebenenfalls B) in der Polyurethanzusammensetzung enthalten. Die Katalysatoren können Kristallwasser enthalten, wobei dieses bei der Berechnung der eingesetzten Katalysatorenmenge nicht berücksichtigt wird, d. h. die Wassermenge wird herausgerechnet.

Eine erfindungsgemäße Variante schließt die polymere Anbindung solcher Katalysatoren C) an Härter A) oder Hydroxylgruppen haltige Polymere B) mit ein. So können z. B. freie Alkohol-, Thio- oder Aminogruppen der Katalysatoren mit Säure-, Isocyanat-, oder Glycidylgruppen der Härter A) oder Hydroxylgruppen haltige Polymere B) umgesetzt werden, um die Katalysatoren C) in den polymeren Verbund zu integrieren.

Beachtet werden muss in diesem Zusammenhang, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in Anwesenheit von Säuren deutlich abnimmt. Zu den herkömmlichen Reaktionspartnern der Uretidion haltiger Härter gehören Hydroxylgruppen haltige Polyester. Aufgrund der Herstellungsweise von Polyestern tragen diese mitunter in geringem Umfang noch Säuregruppen. In Gegenwart von solchen Säuregruppen tragenden Polyestern bietet es sich daher an, die erwähnten Katalysatoren entweder im Überschuss bezogen auf die Säuregruppen zu verwenden, oder aber reaktive Verbindungen zuzusetzen, die in der Lage sind, Säuregruppen abzufangen.

Reaktive säureabfangende Verbindungen D) sind beispielsweise Epoxyverbindungen, Carbodiimide, Hydroxyalkylamide oder 2-Oxazoline, aber auch anorganische Salze wie Hydroxide, Hydrogencarbonate oder Carbonate. In Frage kommen dabei z. B. Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), EPIKOTE® 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Schell), Versaticsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX® R 16 (Pentaerythritetraglycidylether, UPPC AG) sowie ander Polypoxtypen mit freien Epoxygruppen, VESTAGON® EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), aber auch Phenylbisisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und Calciumcarbonat. Selbstverständlich kommen auch Mischungen solcher Substanzen in Frage. Diese reaktiven

Verbindungen können in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 10 %, bevorzugt von 0,5 bis 3 %, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt werden.

Säuren, die unter E) genannt werden, sind alle Stoffe, fest oder flüssig, organisch oder
5 anorganisch, monomer oder polymer, die die Eigenschaften einer Brönstedt- oder einer
Lewissäure besitzen. Als Beispiele seien genannt: Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoesäure,
Malonsäure, Terephthalsäure, aber auch Copolyester oder Copolyamide mit einer Säurezahl
von mindestens 20. Für die Pulverlackherstellung können die in der Pulverlacktechnologie
üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe F) wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate,
10 Lichtschutzmittel z. B. sterisch gehinderte Amine, oder andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP
669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden.
Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Titandioxid können in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%
der Gesamtzusammensetzung zugesetzt werden.

15 Optional können zusätzliche Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie bereits bekannt
sind, enthalten sein. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um metallorganischen Katalysatoren,
wie z. B. Dibutylzinndilaurat, oder aber tertiäre Amine, wie z. B.
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, in Mengen von 0,001-1 Gew.-%.

20 Herkömmliche Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzungen lassen sich unter
normalen Bedingungen (DBTL-Katalyse) erst ab 180 °C aushärten. Mit Hilfe des
erfindungsgemäßen Verfahrens können Niedrigtemperatur härtenden Uretdiongruppen haltige
Polyurethanzusammensetzungen erhalten werden, die nicht nur bei maximal 160 °C
ausgehärtet werden können (auch geringere Aushärtungstemperaturen sind durchaus möglich),
25 sondern zusätzlich nur geringe bis gar keine Oberflächenstörungen zeigen.

Erfindungsgemäß wird die Homogenisierung aller Bestandteile zur Herstellung einer
Polyurethanzusammensetzung in geeigneten Mischaggregaten, wie z. B. beheizbaren Knetern,
insbesondere Intensiv-Kneter, oder Intensiv-Mischer, statische Mischer, vorzugsweise jedoch
30 in Extrudern, durchgeführt, wobei Temperaturobergrenzen von 170 °C nicht überschritten
werden sollten. Von prinzipieller Natur ist die Tatsache, dass kurzzeitige, möglichst geringe

thermische Belastung im Zusammenspiel mit der Mischwirkung der Aggregate ausreicht, um die Bestandteile und den Katalysator homogen zu vermischen, ohne dass Reaktion oder Zersetzung erfolgt. Kurzzeitig bedeutet, dass die Verweilzeit der Einsatzstoffe in den oben genannten Aggregaten üblicherweise 3 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt 3 Sekunden bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 180 Sekunden beträgt. Als Aggregate sind Extruder wie Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere Zweischneckenextruder, Planetwalzenextruder oder Ringextruder für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet und werden bevorzugt verwendet. Erfindungswesentlich ist jedoch wie oben erwähnt die Einbringung eines hochwirksamen Katalysators C) in eine Uretdiongruppen haltige Polyurethanzusammensetzung in ein Mischaggregat, wobei die Zugabe

- a) in einem bestimmten Bereich bevorzugt nach 10, 20, 30 bis 90 %, 40 – 80 %, 55 – 75 % der Gesamtlänge des Mischaggregats, vorzugsweise nahe der Austrittsdüse, besonders bevorzugt etwa im letzten Drittel des Mischaggregats,
- b) in einem bestimmten Temperaturbereich von 70 bis 170 °C der aufgeschmolzenen Polyurethanzusammensetzung, vorzugsweise bei möglichst niedrigen Temperaturen von 70 bis 130 °C, erfolgt.

Der Mischungsnachgeschaltete Abkühlung kann im selben Reaktionsteil integriert sein, in Form einer mehrgehäusigen Ausführungsform wie bei Extrudern oder Conterna-Maschinen. Eingesetzt werden können außerdem auch Rohrbündel, Rohrschlangen, Kühlwalzen, Luftförderer und Transportbänder aus Metall.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren in einem Extruder durchgeführt. Die Einmischung des Katalysators während der Extrusion kann folgendermaßen variiert werden:

Die Polyurethanzusammensetzung wird als Feststoff in eines der ersten Gehäuse eines gleichläufigen Zweischneckenextruders dosiert. Der Katalysator wird fest- oder flüssig in eines der hinteren Gehäuse eingespeist.

Der Extruder besitzt separat temperierbare Gehäuse (heizbar und kühlbar). Das Gehäuse, in das die Polyurethanzusammensetzung dosiert wird, wird gekühlt (typisch wären 20 bis 90 °C). Das folgende Gehäuse wird knapp über den Schmelzpunkt der Mischung temperiert. Alle

folgenden Gehäuse werden in der Temperatur etwas darüber gehalten (40 bis 150 °C). Die Austrittstemperatur liegt knapp oberhalb der Temperatur der letzten Gehäuse (40 bis 170 °C). Der Katalysator wird, je nach Menge, über ein Rohr, oder eine Düse in eines der Gehäuse dosiert, die dem Extruderaustritt nahe liegen (dies entspricht etwa 70% der Extruderlänge).

5 Die Extruderdrehzahl liegt bei 100 bis 400 Upm.

Das austretende Produkt wird schnell abgekühlt (z.B. über einen Kühlwalzenstuhl oder ein Kühlband) und gesammelt.

Der Schnecken Aufbau ist so gewählt, dass eine schnelle homogene Verteilung des Katalysators ermöglicht wird. Bei den Schneckenelementen können, je nach Aggregatzustand, Menge und

10 Thermolabilität des Katalysators, verschiedene Elemente kombiniert werden (z. B. Förderelemente unterschiedlicher Steigung und Gangtiefe, Knetblöcke etc.).

Denkbar ist es, zunächst alle Bestandteile, außer des Katalysators, in einem Extruder zu homogenisieren und dann in einem zweiten Extrusionsschritt den Katalysator einzumischen.

Auch ist es möglich, erst den Säurefänger D) und danach den Katalysator C) während des
15 Extrudierens einzumischen, oder aber sowohl den Katalysator C) als auch den Säurefänger D) gleichzeitig.

Die Konfektionierung wird je nach Viskosität des den Intensivknetter- oder die Nachreaktionszone verlassenden Produktes zunächst durch weitere Abkühlung mittels
20 entsprechender vorgenannter Gerätschaften auf eine geeignete Temperatur gebracht. Dann erfolgt die Pastillierung oder aber eine Zerkleinerung in eine gewünschte Partikelgröße mittels Walzenbrecher, Stiftmühle, Hammermühle, Sichtermühle, Schuppwalzen oder Ähnlichem.

Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter
25 Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 4 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 120 bis 220 °C, vorzugsweise 6 bis 30 Minuten bei 120 bis 180 °C erhitzt.

30

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller
VESTAGON BF 1320	Härter, Degussa AG, Coatings & Colorants, Uretidion-Gehalt: 13,8 %, Schmp.: 99-112 °C, T _G : 87 °C
CRYLCOAT 240	OH-Polyester, OH-Zahl: 24,5; SZ: 3,3; UCB
ARALDIT PT 810	Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), Vantico
KRONOS 2160	Titandioxid, Kronos
RESIFLOW PV 88	Verlaufsmittel, Worlee
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid, WG: 68, Aldrich

OH-Zahl: Verbrauch mg KOH/g Polymer; SZ: Säurezahl, Verbrauch mg KOH/g Polymer

5 Schmp.: Schmelzpunkt; T_G: Glasübergangspunkt; WG: Wassergehalt in Gew.-%

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die Polyurethanzusammensetzung:

Die zerkleinerten Einsatzstoffe - Härter, hydroxyfunktionelle Polymere, Säurefänger, Verlaufsmittel - werden in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder
10 homogenisiert.

Die fertige Mischung wird pulverförmig über eine Feststoff-Dosierwaage kontinuierlich in einen gleichläufigen Zweischnckenextruder eingespeist.

Die Durchsatzmenge beträgt dabei 2,0 kg/h (DSK 25).

15 Der Extruder besitzt separat temperierbare Gehäuse (heizbar und kühlbar).

Gehäuse 1 wird auf Raumtemperatur temperiert, Gehäuse 2 wird auf 95 bis 115 °C beheizt, die folgenden Gehäuse werden auf 120 bis 130 °C temperiert. Der Katalysator wird flüssig, bei Raumtemperatur, in ein Gehäuse nach 70 % der Extruderlänge, dosiert.

Die Austrittstemperatur des Produktes liegt bei 121 bis 135 °C.

20 Die Extruderdrehzahl liegt bei ca. 200 Upm.

Die austretende, weiße Schmelze wird auf einem Kühlwalzenstuhl abgekühlt und anschließend gesammelt.

Herstellung eines Pulverlacks:

Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftsmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritze bei 60 KV auf entfettete Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank eingebrannt.

Pulverlack-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%, außer bei OH/UD):

Beispiele	VESTAGON BF 1320	Crylcoat 240	TBAH	Zugabe des Katalysators TBAH	OH/UD
1	11,27	45,23	1,00	nach 70% der Extruderlänge	1,00 : 0,75
V1*	11,27	45,23	1,00	Am Anfang (0%) der Extruderlänge	1,00 : 0,75

* nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

10

OH/UD: Verhältnis OH-Gruppen zu Uretidiongruppen (Mol:Mol)

Zusätzlich wurden in jeder der Formulierungen 40,0 Gew.-% KRONOS 2160, 1,0 Gew.-% RESIFLOW PV 88 und 1,5 Gew.-% Araldit PT 810 eingesetzt.

15 Ergebnisse der Aushärtung nach 30 min bei 160 °C:

Beispiele	Erichsen- tiefung [mm]	Glanz 60° [Skalenteile]	Bemerkung
1	> 10,0	74	ausgehärtet, guter Verlauf
V1*	9,0	2	ausgehärtet, rauhe Oberfläche

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu glänzenden Pulverlacken ohne Oberflächenstörungen, während das nicht erfindungsgemäße Verfahren deutliche Störungen der Pulverlackoberfläche nach sich zieht.

20

Erichsentiefung nach DIN 53 156

Glanzgradbestimmung nach Iso-Nr. 2813

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer festen, hochreaktiven Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzung, durch Mischen von
- 5 A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen, aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C,) und
- 10 B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,
- C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators
- 15 C1) der Formel $M (OR^1)_n (OR^2)_m (OR^3)_o (OR^4)_p (OR^5)_q (OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils
- 20 linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome
- 25 aufweisen können,
- und/oder
- 30 C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können,

mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

5 und/oder

C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 10 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, 15 Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

20 C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel $M^{n+} (acac^-)_n$, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit $n = 1-6$, und acac als Bis-(2,4-pentandionato),

C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, 25 Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, 30 , Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6

gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,,
5

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

- 10 D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt,
- 15 E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,
- F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,
in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Knetter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) den bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B),
20 D), E) und/oder F), nachträglich im Mischaggregat zugegeben und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente C) nach 10 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1
30 dadurch gekennzeichnet,

dass die Komponente C) nach 20 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente C) nach 30 bis 90 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente C) nach 40 bis 80 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente C) nach 55 bis 75 % der Gesamtlänge des Mischaggregats zu der Mischung zugegeben wird.
- 20 7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperatur bei Zugabe der Komponente C) 70 bis 170 °C beträgt.
- 25 8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponente A) auf den Polyisocyanaten ausgewählt aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und/oder Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) basiert.
- 30 9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Hydroxylgruppen haltige Verbindungen der Komponente A) Polyester, Polythioether, Polyether, Polycaprolactame, Polyepoxide, Polyesteramide, Polyurethane und/oder gegebenenfalls niedermolekulare Di-, Tri- und/oder Tetraalkohole als Kettenverlängerer und/oder gegebenenfalls Monoamine und/oder Monoalkohole als Kettenabbrecher, enthalten sind.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente B) Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/Gramm enthalten sind.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysatoren C1) Verbindungen ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Berilliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Zinkhydroxid, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Bariummethanolat, Lithiumpropylalkoholat, Natriumpropylalkoholat, Kaliumpropylalkoholat, Magnesiumpropylalkoholat, Calciumpropylalkoholat, Bariumpropylalkoholat, Lithiumisopropylalkoholat, Natriumisopropylalkoholat, Kaliumisopropylalkoholat, Magnesiumisopropylalkoholat, Calciumisopropylalkoholat, Bariumisopropylalkoholat, Lithium-1-butylalkoholat, Natrium-1-butylalkoholat, Kalium-1-butylalkoholat, Magnesium-1-butylalkoholat, Calcium-1-butylalkoholat, Barium-1-butylalkoholat, Lithium-2-butylalkoholat, Natrium-2-butylalkoholat, Kalium-2-butylalkoholat, Magnesium-2-butylalkoholat, Calcium-2-butylalkoholat, Barium-2-butylalkoholat, Lithiumisobutylalkoholat, Natriumisobutylalkoholat, Kaliumisobutylalkoholat, Magnesiumisobutylalkoholat, Calciumisobutylalkoholat, Bariumisobutylalkoholat, Lithium-tert.-butylalkoholat,

Natrium-tert.-butylalkoholat, Kalium-tert.-butylalkoholat, Magnesium-tert.-butylalkoholat, Calcium-tert.-butylalkoholat, Barium-tert.-butylalkoholat, Lithiumphenolat, Natriumphenolat, Kaliumphenolat, Magnesiumphenolat, Calciumphenolat und/oder Bariumphenolat enthalten sind.

5

12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysatoren C2) Verbindungen ausgewählt aus Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetra-decyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und/oder Benzyltrimethylammoniumfluorid enthalten sind.

10

15

20

13. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysatoren C3 Verbindungen ausgewählt aus Tetramethylammoniumformiat, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumpropionat, Tetramethylammoniumbutyrat, Tetramethylammoniumbenzoat, Tetraethylammoniumformiat, Tetraethylammoniumacetat, Tetraethylammoniumpropionat, Tetraethylammoniumbutyrat, Tetraethylammoniumbenzoat, Tetrapropylammoniumformiat, Tetrapropylammoniumacetat, Tetrapropylammoniumpropionat, Tetrapropylammoniumbutyrat, Tetrapropylammoniumbenzoat Tetrabutylammoniumformiat, Tetrabutylammoniumacetat, Tetrabutylammoniumpropionat, Tetrabutylammoniumbutyrat und/oder Tetrabutylammoniumbenzoat enthalten sind.

25

30

14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysatoren C4) Verbindungen ausgewählt aus Zinkacetylacetonat und/oder Lithiumacetylacetonat enthalten sind.

5 15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator C5) Verbindungen ausgewählt aus Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumbenzotriazol, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Tetraphenylphosphoniumphenolat, Trihexyltetradecylphosphonium-
10 decanoat und/oder Tetrabutylphosphoniumfluorid enthalten sind.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente D) Verbindungen ausgewählt aus Triglycidyletherisocyanurat
15 (TGIC), EPIKOTE 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Schell), Versatricsäureglycidylester, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether, POLYPOX R 16 (Pentaerythritetraglycidylether, UPPC AG) und andere Polypoxtypen mit freien Epoxygruppen, VESTAGON EP HA 320, (Hydroxyalkylamid, Degussa AG), oder
20 2-oxazolin, 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, Natriumcarbonat und/oder Calciumcarbonat enthalten sind.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass als Komponente E) Verbindungen ausgewählt aus Schwefelsäure, Essigsäure, Benzoessäure, Malonsäure, Terephthalsäure, Copolyester und/oder Copolyamide mit einer Säurezahl von mindestens 20, enthalten sind.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente F) zusätzliche Katalysatoren, Verlaufsmitteln, Lichtschutzmitteln,

Füllstoffen und/oder Pigmenten enthalten sind.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass ein Extruder als Aggregat eingesetzt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere Zweischneckenextruder,
10 Planetwalzenextruder oder Ringextruder eingesetzt werden.
21. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Verweilzeit der Einsatzstoffe in den oben genannten Aggregaten 3 Sekunden bis
15 15 Minuten, bevorzugt 3 Sekunden bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 180
Sekunden beträgt.
22. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass das Mischen bei einer Temperatur unterhalb von 170 °C erfolgt.
23. Feste hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, erhalten
durch Mischen von
- A) mindestens einem uretdionhaltigen Härter mit einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5
25 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 1 - 30 Gew.-%, basierend auf aromatischen,
aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und
Hydroxylgruppen haltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C,
und
- B) gegebenenfalls mindestens ein Hydroxylgruppen haltiges Polymer mit einem
30 Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg
KOH/Gramm,

C) in Gegenwart mindestens eines Katalysators

- 5 C1) der Formel $M (OR^1)_n (OR^2)_m (OR^3)_o (OR^4)_p (OR^5)_q (OR^6)_r$, wobei M ein Metall in beliebiger positiver Oxidationsstufe und identisch mit der Summe $n+m+o+p+q+r$ ist, m, o, p, q, r ganze Zahlen von 0 - 6 darstellen und für die Summe $n+m+o+p+q+r = 1 - 6$ gilt, die Reste $R^1 - R^6$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Reste jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome 10 neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen können, und/oder
- 15 C2) aus Tetraalkylammoniumsalzen der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, 20 mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet, und/oder
- 25 C3) der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5COO]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 30 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-,

Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylrest, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellt und zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und/oder

C4) aus Metallacetylacetonaten der Formel $M^{n+} (acac^-)_n$, mit M = Metallion, n als natürliche Zahl mit $n = 1-6$, und $acac$ als Bis-(2,4-pentandionato),

C5) aus Phosponiumverbindungen der Formel $[PR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH, F, oder R^6COO bedeutet mit R^6 gleichbedeutend mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylresten, linear oder verzweigt, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, die zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Säure-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,,

so dass der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 5 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und gegebenenfalls B) beträgt,

D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann und in

0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von A) und gegebenenfalls B) vorliegt.

E) gegebenenfalls mindestens eine Säure in monomerer oder polymerer Form in einem Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtformulierung, von 0,1 bis 10 %,

5 F) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe,

in einem Mischaggregat, ausgewählt aus einem Extruder, Intensiv-Knetter, Intensiv Mischer oder statischen Mischer, wobei die Komponente C) den bereits teilweise oder vollständig im Mischaggregat vermischten Komponenten A) und gegebenenfalls B),
10 D), E) und/oder F), nachträglich im Mischaggregat zugegeben und mit den anderen Komponenten vermischt wird und nachfolgender Isolierung des Endproduktes durch Abkühlung.

24. Feste hochreaktive Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen nach
15 Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen A) bis F) nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 22 enthalten sind.

20 25. Verwendung der festen, Uretdiongruppen haltigen Polyurethanzusammensetzungen, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, zur Herstellung von Pulverlacken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/79 C08L75/04 C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 56 878 A1 (INSTITUT FUER POLYMERFORSCHUNG DRESDEN EV) 15 June 2000 (2000-06-15) page 2, line 50 - page 2, line 52; claims 1-18 page 3, line 17 - page 3, line 20 page 3, line 55 - page 3, line 56; examples 4-6; tables 1,2	1,7-11, 14,22-25
X	& WO 00/34355 A (INSTITUT FUER POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V; LEHMANN, FRANK; GEDAN-SMOL) 15 June 2000 (2000-06-15) cited in the application the whole document	1,7-11, 14,22-25
A	EP 1 334 987 A (DEGUSSA AG) 13 August 2003 (2003-08-13) the whole document	1-25
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2005

Date of mailing of the international search report

19/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050120

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 249 458 A (DEGUSSA AG) 16 October 2002 (2002-10-16) the whole document -----	1-25
A	EP 1 063 251 A (BAYER AG) 27 December 2000 (2000-12-27) the whole document -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050120

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19856878	A1	15-06-2000	AT 233793 T AU 1970000 A DE 59904495 D1 WO 0034355 A1 EP 1137689 A1 ES 2193774 T3	15-03-2003 26-06-2000 10-04-2003 15-06-2000 04-10-2001 01-11-2003
WO 0034355	A	15-06-2000	DE 19856878 A1 AT 233793 T AU 1970000 A DE 59904495 D1 WO 0034355 A1 EP 1137689 A1 ES 2193774 T3	15-06-2000 15-03-2003 26-06-2000 10-04-2003 15-06-2000 04-10-2001 01-11-2003
EP 1334987	A	13-08-2003	DE 10205608 A1 CA 2417474 A1 EP 1334987 A2 JP 2003238891 A US 2003153713 A1	21-08-2003 11-08-2003 13-08-2003 27-08-2003 14-08-2003
EP 1249458	A	16-10-2002	DE 10118540 A1 CA 2381649 A1 EP 1249458 A1 JP 2002322237 A US 2002151670 A1 US 2004059081 A1	17-10-2002 14-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002 25-03-2004
EP 1063251	A	27-12-2000	DE 19929064 A1 AT 252123 T DE 50004051 D1 EP 1063251 A1 ES 2208183 T3 US 2004110918 A1	28-12-2000 15-11-2003 20-11-2003 27-12-2000 16-06-2004 10-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050120

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/79 C08L75/04 C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 56 878 A1 (INSTITUT FUER POLYMERFORSCHUNG DRESDEN EV) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 2, Zeile 50 - Seite 2, Zeile 52; Ansprüche 1-18 Seite 3, Zeile 17 - Seite 3, Zeile 20 Seite 3, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 56; Beispiele 4-6; Tabellen 1,2	1,7-11, 14,22-25
X	& WO 00/34355 A (INSTITUT FUER POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V.; LEHMANN, FRANK; GEDAN-SMOL) 15. Juni 2000 (2000-06-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7-11, 14,22-25
A	EP 1 334 987 A (DEGUSSA AG) 13. August 2003 (2003-08-13) das ganze Dokument	1-25

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050120

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 249 458 A (DEGUSSA AG) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) das ganze Dokument -----	1-25
A	EP 1 063 251 A (BAYER AG) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) das ganze Dokument -----	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19856878 A1	15-06-2000	AT 233793 T AU 1970000 A DE 59904495 D1 WO 0034355 A1 EP 1137689 A1 ES 2193774 T3	15-03-2003 26-06-2000 10-04-2003 15-06-2000 04-10-2001 01-11-2003
WO 0034355 A	15-06-2000	DE 19856878 A1 AT 233793 T AU 1970000 A DE 59904495 D1 WO 0034355 A1 EP 1137689 A1 ES 2193774 T3	15-06-2000 15-03-2003 26-06-2000 10-04-2003 15-06-2000 04-10-2001 01-11-2003
EP 1334987 A	13-08-2003	DE 10205608 A1 CA 2417474 A1 EP 1334987 A2 JP 2003238891 A US 2003153713 A1	21-08-2003 11-08-2003 13-08-2003 27-08-2003 14-08-2003
EP 1249458 A	16-10-2002	DE 10118540 A1 CA 2381649 A1 EP 1249458 A1 JP 2002322237 A US 2002151670 A1 US 2004059081 A1	17-10-2002 14-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002 25-03-2004
EP 1063251 A	27-12-2000	DE 19929064 A1 AT 252123 T DE 50004051 D1 EP 1063251 A1 ES 2208183 T3 US 2004110918 A1	28-12-2000 15-11-2003 20-11-2003 27-12-2000 16-06-2004 10-06-2004